

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-166266

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl. B41M 5/26
C09D 11/00
C09D 11/02

(21)Application number : 04-320086 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
KIRIN BREWERY CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1992 (72)Inventor : YASUI TOSHIHIKO
TAKIMOTO YOSHIO
KAWAKAMI KATSUHIKO
KIYONARI TOSHIYUKI
ENDO TOKUO

(54) LASER MARKING METHOD AND PRINTING INK**(57)Abstract:**

PURPOSE: To carry out highly contrast marking by low energy when various display bodies such as a label or the like pasted up on a shipment product from a factory are marked by laser at a high speed efficiently in lines of production, packaging, etc.

CONSTITUTION: At least one kind of materials selected from a group composed of amino acids having texture coloring preventive operation, ammonium salts, pH buffer solution, water, and an interfacial active agent are added as a texture coloring preventive agent into thermosensitive coloring printing ink consisting of a coloring agent and a developer. Since coloring of the texture can be minimized thereby, excellently visible highly contrast marking can be achieved at a high speed without generating rupture of materials to be irradiated by low energy laser.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2751089

[Date of registration] 27.02.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166266

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
C 0 9 D 11/00	P S W	7415-4 J		
11/02	P T G	7415-4 J		
		8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	Q

審査請求 未請求 請求項の数29(全 14 頁)

(21)出願番号 特願平4-320086

(22)出願日 平成4年(1992)11月30日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(71)出願人 000253503

麒麟麦酒株式会社
東京都渋谷区神宮前6丁目26番1号

(72)発明者 安井 俊彦

神奈川県横浜市緑区市ケ尾町516-29

(72)発明者 瀧本 義雄

東京都文京区目白台3-13-5

(72)発明者 河上 克彦

千葉県印旛郡酒々井町中央台2-15-16

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レーザーマーキング方法及び印刷インキ

(57)【要約】

【目的】 本発明は、工場出荷品へ貼付するラベル等の各種表示体に、生産、包装等のライン中において高速、高能率でレーザーマーキングするに当たり、低エネルギーで高コントラストのマーキングをすることを目的とする。

【構成】 発色剤、顕色剤より成る感熱発色性の印刷インキ中に、地肌発色防止作用を有するアミノ酸類、アンモニウム塩類、pH緩衝液、水、界面活性剤から成る群より選ばれる1種以上の物質を地肌発色防止剤として添加する。

【効果】 地肌発色を最小限に抑えることができるので、低エネルギーレーザーにより、被照射物の材料破壊を生じることなく、高速で、視認性の良い高コントラストのマーキングが達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発色剤と顔色剤とを含有する印刷インキが印刷された基材の感熱性発色印刷領域にレーザー照射を行うレーザーマーキング方法において、印刷インキ中に地肌発色防止剤として、アミノ酸類、アンモニウム塩類、pH緩衝液、水及び界面活性剤からなる群より選ばれる1種以上の物質を添加したことを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項2】 地肌発色防止剤がアミノ酸塩類である請求項1記載の方法。

【請求項3】 地肌発色防止剤がアンモニウム塩類である請求項1記載の方法。

【請求項4】 地肌発色防止剤がpH緩衝液である請求項1記載の方法。

【請求項5】 地肌発色防止剤が界面活性剤である請求項1記載の方法。

【請求項6】 印刷インキ中にレーザーマーキング用増感剤を含有する請求項1～5のいずれか1つに記載の方法。

【請求項7】 印刷インキ中にバインダー樹脂として低級アルコールまたは低級アルコールと水との混合物に可溶で、且つ造膜可能な中性樹脂、溶剤として低級アルコールまたは低級アルコールと水との混合物を含有する請求項1～6のいずれか1つに記載の方法。

【請求項8】 発色剤がロイコ染料であり、顔色剤が酸性物質である請求項1～7のいずれか1つに記載の方法。

【請求項9】 レーザーマーキング用増感剤が硼酸塩類、磷酸塩類及び珪酸塩類からなる群より選ばれる1種以上の不溶性の化合物である請求項6～8のいずれか1つに記載の方法。

【請求項10】 レーザーマーキング用増感剤が硼酸塩類である請求項9記載の方法。

【請求項11】 レーザーマーキング用増感剤が硼酸亜鉛である請求項10記載の方法。

【請求項12】 顔色剤がフェノール系化合物である請求項1～11のいずれかの方法。

【請求項13】 フェノール系化合物がフェノール性水酸基に関して2官能以上で、フェノール性水酸基当量が400以下である請求項12記載の方法。

【請求項14】 フェノール系化合物が没食子酸誘導体である請求項13記載の方法。

【請求項15】 発色剤と顔色剤とを含有する感熱発色性レーザーマーキング用印刷インキにおいて、地肌発色防止剤として、アミノ酸類、アンモニウム塩類、pH緩衝液、水及び界面活性剤からなる群より選ばれる1種以上の物質を添加したことを特徴とするレーザーマーキング用印刷インキ。

【請求項16】 地肌発色防止剤がアミノ酸塩類である請求項15記載の印刷インキ。

【請求項17】 地肌発色防止剤がアンモニウム塩類である請求項15記載の印刷インキ。

【請求項18】 地肌発色防止剤がpH緩衝液である請求項15記載の印刷インキ。

【請求項19】 地肌発色防止剤が界面活性剤である請求項15記載の印刷インキ。

【請求項20】 レーザーマーキング用増感剤を含有する請求項15～19のいずれか1つに記載の方法。

【請求項21】 バインダー樹脂として低級アルコールまたは低級アルコールと水との混合物に可溶で、且つ造膜可能な中性樹脂、溶剤として低級アルコールまたは低級アルコールと水との混合物を含有する請求項15～20のいずれか1つに記載の印刷インキ。

【請求項22】 発色剤がロイコ染料であり、顔色剤が酸性物質である請求項15～21のいずれか1つに記載の印刷インキ。

【請求項23】 レーザーマーキング用増感剤が硼酸塩類、磷酸塩類及び珪酸塩類からなる群より選ばれる1種以上の不溶性の化合物である請求項20～22のいずれか1つに記載の印刷インキ。

【請求項24】 レーザーマーキング用増感剤が硼酸塩類である請求項23記載の印刷インキ。

【請求項25】 レーザーマーキング用増感剤が硼酸亜鉛である請求項24記載の印刷インキ。

【請求項26】 顔色剤がフェノール系化合物である請求項15～25のいずれか1つに記載の印刷インキ。

【請求項27】 フェノール性化合物が没食子酸誘導体である請求項26記載の印刷インキ。

【請求項28】 グラビア印刷用インキである請求項15～27のいずれか1つに記載の印刷インキ。

【請求項29】 一液型インキである請求項15～28のいずれか1つに記載の印刷インキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高速にて効率良く、工場出荷品へ貼付するラベルその他の各種表示体へ、生産、包装等のライン中においてマーキングする方法に関連し、特に感熱発色性のレーザー発色材層を印刷法にて任意のパターンに簡便に形成した後、レーザーマーキングする方法及びそれに使用する印刷インキに関する。

【0002】

【従来の技術】ラベル等へのマーキング方法として一般的なのは、印刷法によりマークを直接得る方法である。

【0003】この場合、印刷法としては、パッド印刷、スクリーン印刷がよく用いられる方法であるが、この内パッド印刷は、そこに用いる弾性パッド材の為に曲面への印刷が可能というメリットはあるものの、微細なパターンのマーキング及びその正確な再現性においては不利がある。又、同様にスクリーン印刷も、そのメッシュ版

の為に微細パターンへのマーキング及びその再現が難しい。

【0004】しかも、できる限りリアルタイム性が要求されるマーキング用途には、マーキングパターンに対応した版の作製あるいは印刷条件設定の為に調整時間等が必要となる。印刷法は、決して好適な方法とは言えない。

【0005】そこで最近それに替る方法としてインキジェット方式によるマーキングが用いられ始めている。この方法は確かに前記の印刷方式に欠けている高速性、リアルタイム性を十分に満たすマーキング方法ではあるが、微小径のノズルより液状インキを高圧にて吐出させる機構に基く為、インキに求められる特性はかなり厳しいものがあり、時としてインキが原因と思われるノズルのつまりが生じ、マーキングの不良率を上げることがある。これがこの方式に残された解決されるべき問題点である。

【0006】そこで、更に、高速にして効率の良いマーキング方法として、レーザーマーキングが注目され、既に一部用途では用いられている。これは主として基材表面の必要な部分にのみレーザー光を照射し、加熱することにより基材を変質または除去させるか、あるいは基材表面コーティングされた被膜にレーザーを照射して被膜のみ除去し、基材のレーザー照射部分（マーキング部分）と非照射部分（地肌部分）との間でコントラストをつけることでマーキングする方法が大半である。

【0007】しかし、例えば印刷インキを除去する方法では、基材の紙と印刷インキのコントラストが必要であって、淡色ラベルでは鮮明なマーキングできず、またこの除去（材料破壊）により、照射部分と非照射部分の境が荒れるため、精密なマーキングが得られないという欠点がある。このため、紙基材のラベル等へのレーザー照射による非破壊の発色である感熱発色の利用が提唱されており、その応用例も文献上では種々知られているものの（特開昭53-52442、特開昭55-11857、特開昭59-148695等）、実用化された例はない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、高速・高感度にして効率的で、かつ紙基材のラベル等において感熱発色のみで材料破壊によらないマーキングができ、しかもマーキング濃度の高い、換言すると地肌部分に対するマーキング部分のコントラストの高いマーキングができる方法及びこれに用いるマーキング材料を提供することにある。

【0009】また、発色剤と顕色剤を含有する一液型インキにおいては、親水性媒体中に発色剤と顕色剤を予め混在させて長時間放置すると、印刷インキ自体の着色により地肌発色を生じ、マーキング部分と地肌部分とのコントラスト低下を招き易いが、本発明はこの点の解決を

図ることも重要な課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような状況に鑑み、レーザー照射による非破壊発色について鋭意検討した結果、ロイコ染料等の発色剤とその顕色剤とを含有させた印刷インキ、例えばグラビア印刷用インキを作製し、基材に印刷した後、印刷部分にレーザー照射すると、基材が紙であっても破壊されずに発色して容易にマーキングできることを見出し、特願平3-190500号及び特願平3-218633号として出願した。

【0011】しかし、該発明による印刷インキでは、発色剤と顕色剤の両方を一液型インキとして、同じ系に併存させることによる、印刷インキ作製時の発色（暗反応発色）や印刷塗膜の段階での発色（地肌発色、本発明ではこれらを一括して地肌発色と呼ぶ）を生じる場合があり、現実実用に供する印刷インキとしては更なる改善の必要が感じられた。

【0012】よって本発明者等は、地肌発色を抑えるべく鋭意検討した結果、地肌発色抑制剤として特開昭57-120493号に感熱記録材料用として示されているものや、特公平1-15397号に見られるカブリ（地肌発色）防止作用を有する増感剤とは異なる特定の有効物質が存在することを見出し、これを系に添加することにより、この地肌発色を著しく防止し得ること、それによってレーザーマーキングが顕著に改良、改善されることを見出し、本発明に至った。

【0013】即ち、本発明は、発色剤と顕色剤を含有する印刷インキが印刷された基材の感熱発色性印刷部分にレーザー照射を行うレーザーマーキング方法において、印刷インキ中に特定の地肌発色防止剤を添加したことを特徴とするレーザーマーキング方法を提供するものであり、又本発明は、発色剤と顕色剤を含有するレーザーマーキング用感熱発色性インキにおいて、特定の地肌発色防止剤を添加したことを特徴とする印刷インキを提供するものである。

【0014】この地肌発色防止剤としての有効物質は種々存在し、その詳細については後述するが、発色剤及び／または顕色剤がレーザーマーキング照射を受ける前に系の中で不用意に溶解したり、または発色剤と顕色剤が相互に接触して発色反応を生じることをこの物質が抑制すると推測され、しかも発色剤、顕色剤、媒体等との密接な相関関係を有することも窺われ、適宜な組み合わせを選択することによって効果的に目的を達成することができる。

【0015】そしてこのような有効物質を大きく分類すると、第1に印刷インキ中で電離する各種の電離性物質、第2に各種の界面活性剤が挙げられる。

【0016】電離性物質としては、各種アミノ酸、アンモニウム塩、水等の単独若しくは水溶液または中性、酸

性、アルカリ性の各種pH緩衝液等が挙げられ、界面活性剤としてはアニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性系のイオン性の異なるものやシリコン系の各種の物が挙げられる。そしてこれらの地肌発色防止剤は、単独使用も組み合わせ併用も可能である。

【0017】また本発明は、印刷インキ中にレーザーマーキング用増感剤を含有させることによって発色性能をさらに向上させ、高感度化できる。

【0018】また更に本発明は、印刷インキ中のバインダー樹脂成分として低級アルコールまたは低級アルコールと水との混合物に可溶な中性樹脂と、溶剤として低級アルコールまたは低級アルコールと水との混合物を含有させることによって印刷インキの物性を向上させ、レーザーマーキングの実用性を高めることができる。

【0019】本発明で用いる発色剤としては、感熱記録体において電子供与体として使用される発色性物質がいずれも使用でき、例えばトリフェニルメタフタリド系、フェノチアジン系、スピロピラン系、ローダミンラクタム系、リュコミラン系、フルオラン系等の無色のロイコ系染料が挙げられ、なかでもフルオラン系のものが好ましい。

【0020】ロイコ系染料の具体例としては、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルパイオレットラクトン=CVL)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-アミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ニトロフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3, 3-ビス3-ジメチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(2-フルオロフェニルアミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(2-フルオロフェニルアミノ)-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(N-メチルアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-イソアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-7-o-クロルアニリノフルオラン、ローダミンBラクタム、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロナフトピラン等が挙げられる。

【0021】顕色剤としては、感熱記録体において電子受容体として使用される酸性物質がいずれも使用でき、

例えば活性白土、酸性白土等の無機物質、無機酸、芳香族カルボン酸、その無水物またはその金属塩類、有機スルホン酸、その他の有機酸、フェノール系化合物等の有機系顕色剤などが挙げられ、なかでもフェノール系が好ましい(フェノール系化合物の塩であっても、そこにフェノール性水酸基が残存するものは特に断りがない限りフェノール系化合物とする)。

【0022】これら顕色剤のうち、有機系顕色剤の具体例としては、フェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール(別名ビスフェノールA)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-エチレンビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-n-ヘプタン、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-イソプロピルフェノール)、4, 4'-スルホニルジフェノール等のフェノール系化合物、該フェノール系化合物の塩、サリチル酸アニリド、ノボラック型フェノール樹脂、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等が挙げられる。

【0023】また他の好適なフェノール系化合物としてはピロガロール、レゾルシン、カテコール、没食子酸アルキルエステルのような2官能性以上のフェノールでフェノール性水酸基当量が400以下、中でも200以下の物が好ましい。

【0024】ここには3官能性以上のフェノール性化合物であってもその一部のフェノール性水酸基が塩基性物質との間に塩を形成し、尚かつ2官能性以上のフェノールとして前記の水酸基当量の条件を満たすものも含まれる。

【0025】なかでもレーザー照射部分の発色性、鮮明性、耐候性及びレーザー非照射部の非発色性に優れる点で没食子酸アルキルエステルが特に好ましい。

【0026】本発明で用いるレーザーマーキング用増感剤としては、レーザーマーキング用組成物において使用される増感剤がいずれも使用でき、なかでも硼酸塩類、磷酸塩類、珪酸塩類等が好ましい。レーザーマーキング用増感剤は、それ自体は印刷インキ系中で不溶性で、従って粒子状に分散される。その粒子径は、通常10μm以下であり、なかでも0.1~4μmのものが好ましい。また、これらレーザーマーキング用増感剤は、分散性を高めるために、チタンカップリング剤、シランカップリング剤、金属石鹸、界面活性剤、樹脂等であらかじめ表面処理してもよい。

【0027】ここで用いる硼酸塩類としては、硼酸の金属塩である硼酸亜鉛、硼酸カルシウム、硼酸マグネシウム、硼酸リチウム、硼酸アルミニウム、硼酸ナトリウム、硼酸マンガン、硼酸バリウム等が挙げられ、これらは結合水を含んでいても無水物でもよい。

【0028】磷酸塩類としては、磷酸の金属塩である磷酸亜鉛、第1磷酸カルシウム、第2磷酸カルシウム、第3磷酸カルシウム、第1磷酸マグネシウム、第2磷酸マグネシウム、第3磷酸マグネシウム、第1磷酸リチウム、第2磷酸リチウム、第3磷酸リチウム、磷酸アルミニウム、第1磷酸ナトリウム、第2磷酸ナトリウム、第3磷酸ナトリウム、第1磷酸カリウム、第2磷酸カリウム、第3磷酸カリウム、磷酸マンガン、磷酸マンガンアンモニウム、磷酸ジルコニル、磷酸バリウム、水酸化アパタイト等が挙げられ、これらは結合水を含んでいても無水物でもよい。

【0029】珪酸塩類としては、珪酸の金属塩あるいは珪酸アルミニウムの複合金属塩であるコーゼライト、雲母（マスコバイト、フロゴバイト、パイオタイト、セリサイト等の天然雲母、及び弗素金雲母、弗素四珪素雲母等の合成雲母をいずれも含む）、ゼオライト（A型及びX型）等が挙げられ、これらは結合水を含んでいても無水物でもよい。

【0030】地肌発色防止剤となる電離性物質は、印刷インキ系中に混合含有された際溶解し、実質量のイオン解離状態を生じるもので、そのことが直接、間接、何らかの形で作用し、地肌発色防止作用を発現すると推測される。その様な電離性物質は、地肌発色防止作用を実質的に発現する物質を意味し、共存する顕色剤やレーザーマーキング増感剤として用いられる物質としてたとえ電離性物質が存在する場合にも、それとは別途に添加されるものである。この電離性物質としては化合物の単体であっても、混合体であってもよく、また水溶液であってもよい。また更に、水自体も単独で地肌発色防止効果を生じる場合があり、その意味で水も便宜上電離性物質に含める。好適な電離性物質としては、アミノ酸類、アンモニウム塩類、pH緩衝液が挙げられる。また後述の界面活性剤の中でもアニオン性またはカチオン性のものの如き電離性物質に相当するものがある。

【0031】本発明で用いる緩衝液としては、pH7以下の酸性緩衝液、pH7以上のアルカリ性緩衝液のいずれもが用い得て、更にpH7以下の緩衝液としては、公知の全ての緩衝液が用い得るが、参考までに幾つかの緩衝液組成を記載するならば次のようなものである。（塩化カリウム-塩酸）系、（フタル酸水素カリウム-塩酸）系、（フタル酸水素カリウム-水酸化ナトリウム）系、（磷酸二水素カリウム-水酸化ナトリウム）系のClark-Lubsの緩衝液。（グリシン-塩化ナトリウム-塩酸）系、（クエン酸ナトリウム-塩酸）系、（磷酸二水素カリウム-磷酸水素二ナトリウム）系のS

φrensenの緩衝液。（クエン酸水素カリウム-クエン酸）系、（クエン酸カリウム-塩酸）系、（コハク酸-硼砂）系、（クエン酸水素カリウム-硼砂）系、（磷酸二水素カリウム-硼砂）系のKolithoftの緩衝液。（酒石酸-酒石酸ナトリウム）系、（乳酸-乳酸ナトリウム）系、（酢酸-酢酸ナトリウム）系、（磷酸二水素カリウム-磷酸水素二ナトリウム）系、（ジエチルバルビツル酸ナトリウム-塩酸）系のMichaellisの緩衝液。（2、4、6-トリメチルピリジン-塩酸）系のGomoriの緩衝液等がある。

【0032】pH7より大なるアルカリ性緩衝液としても、公知の全ての緩衝液が用い得るが、参考までに幾つかの緩衝液組成を記載するならば次の様なものである。

（磷酸二水素カリウム-水酸化ナトリウム）系、（硼酸-塩化カリウム-水酸化ナトリウム）系のClark-Lubsの緩衝液。（グリシン-塩化ナトリウム-水酸化ナトリウム）系、（硼砂-塩酸）系、（硼砂-水酸化ナトリウム）系のSφrensenの緩衝液。（磷酸二水素カリウム-硼砂）系、（硼砂-炭酸ナトリウム）系、（磷酸二水素カリウム-水酸化ナトリウム）系のKolithoftの緩衝液。（塩化アンモニウム-アンモニア水）系、（ジメチルグリシンナトリウム-塩酸）系、（ジエチルバルビツル酸ナトリウム-塩酸）系のMichaellisの緩衝液。（硼酸-塩化カリウム-炭酸ナトリウム）系のAtkins-Pautinの緩衝液。（炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム）系のMenzelの緩衝液。（2-アミノメチル-1、3-プロパンジオール-塩酸）系のGomoriの緩衝液等がある。

【0033】本発明に用いられる界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系のいずれもが用い得る。アニオン系界面活性剤としては、一般的なアニオン系界面活性剤のすべてが用い得るが、中でも特に効果を有するものはポリカルボン酸の塩である。ポリカルボン酸の塩としては、該酸のアルカリ金属塩及び／またはアルカリ土類金属塩及び／またはアンモニウム塩及び／または有機アミン塩が挙げられる。本発明を限定的に解釈させるものでないことを前提として、幾つかの有効なアニオン系界面活性剤を記載するならば次の様になる。

【0034】ビッケミー社のAnti-Terra-203*、-204*、Disperbyk*、BYK-W910*、同960*。第一工業製薬社のシャロールAN-103P*、ディスコールF-100*、ディスコートN-14*等がある。

【0035】カチオン系界面活性剤としては、一般的な4級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤の全てが用い得るが、例えば次のようなものが挙げられる。第一工業製薬社のシャロールDC-902P*、DM-283P*等である。

【0036】ノニオン系界面活性剤としては、例えば次の様なものを挙げる事ができる。特殊界面活性剤とし

ては、花王社のホモゲノールL-18*、L-95*、L-1820*、第一工業製薬社のディスコールN-202*、同518*等である。

【0037】アミノ酸としては中性及び／または酸性及び／または塩基性のアミノ酸のいずれもが使用できる。例えば、グリシン、アラニン、サルコシン、システイン、アスパラギン酸、リシン、セリン、トレオニン、 α -メチルセリン、チロシン、オキシプロリン等が挙げられ、それぞれ水溶液として飽和濃度に近い状態で添加されるが該アミノ酸添加前の系に水が既に含まれているときは固体のまま添加してもよい。

【0038】溶剤として用いられるアルコールとしては、炭素数1～12の低級／中級アルコールが用い得るが、極度に地肌発色を嫌う用途に於いては炭素数1～4の低級アルコールが好ましい。また、溶剤として用いられる水は純水またはイオン交換水が好ましい。

【0039】系中に必要に応じて後添加される水としては特に純水にこだわらない。水道水でも井戸水でも、pHが5～8の範囲にあり、不溶解不均一粒子が存在しないものであればよい。溶剤として水を用いない非水系の場合、該添加水は極めてその効果を発揮する。

【0040】上記発色剤と顕色剤は顕色剤／発色剤の重量比が0.1／1～5／1となる範囲で通常用いるが中でも該重量比が0.5／1～3／1となる範囲が好ましい。印刷インキの中で該発色剤と顕色剤とが占める割合は、印刷インキと不揮発分全量中の含有率が3～60重量%となる範囲で用いるが、なかでも5～40重量%が好ましい。

【0041】本印刷インキに用い低級アルコールまたは低級アルコールと水系溶剤は印刷インキ中に10～90重量%、更に好ましくは20～70重量%となる範囲である。

【0042】緩衝液は上記各組成物の比率に応じて特定のpH域を与えるものであるが、そのpH域については、特定の指定はなく全てのpH域の緩衝液が有効である。これら緩衝液の使用量は印刷インキ中に2～30重量%好ましくは5～20重量%となる範囲である。

【0043】アミノ酸の使用量は、水溶液として添加する場合は水に対するアミノ酸の溶解度によっても異なるが印刷インキ中に2～30重量%好ましくは5～20重量%の範囲であり、また固体で添加する場合には0.1～20重量%好ましくは0.5～15重量%の範囲である。

【0044】必要に応じて添加される界面活性剤の使用量は、印刷インキ中に0.05～10重量%好ましくは0.1～3重量%の範囲である。

【0045】必要に応じて添加される水の使用量は、併用する樹脂等の析出がない限り特に指定はないが、一般的に印刷インキ中に2～35重量%好ましくは4～30重量%の範囲である。水が溶剤として系に既にある場合

は、それに加える形で添加され、また系が非水系の場合には水が単独に加えられる。

【0046】本発明の印刷インキとしては上記発色剤と顕色剤とレーザーマーキング用増感剤と電離性物質成分と更に必要に応じて界面活性剤及び／または水を含有するものがいずれも挙げられる。

【0047】印刷インキ中に上記各成分を含有させる方法としては、発色剤を発色させない方法であれば特に限定はなく、例えばこれらを同時にまたは別々に印刷インキ製造の途中で添加してもよいし、製造された印刷インキに後から添加してもよい。

【0048】印刷インキの種類は特に限定されないが、なかでもグラビア印刷用インキ特に発色剤としてロイコ染料、顕色剤としてフェノール系化合物、そして特定のレーザーマーキング用増感剤と電離性物質成分更に必要に応じて特定の界面活性剤及び／または水とを用いた低級アルコール系または低級アルコール-水系グラビア印刷インキが、①系中でのブランク発色がなく一液分散系で使用できる、②容易に任意のパターンでレーザー発色剤層を形成できる、③地肌発色がない均一な厚みのレーザー発色剤層を形成できる、④レーザー照射に対して高感度な発色剤層を形成でき、従って発色剤層の上にオーバーコート層があってもまた更に発色剤層が薄くても、オーバーコート層の上からレーザーを照射してオーバーコート層と発色剤層を破壊せずに容易にマーキングができる、⑤発色剤層の上に必要に応じて種々のオーバーコート剤、例えば従来の感熱記録体では地肌が発色するような酢酸エチル等を溶剤とするOPニス等を、保護層なしで直接グラビア印刷等の方法で塗布し、地肌発色のないレーザーマーキング用感熱記録体を得ることができる、という利点を有しているので好ましい。

【0049】本発明の印刷インキの各構成成分の好適な組み合わせを例示すると次の通りである。即ち、上記（低級アルコール系または低級アルコール-水系グラビア印刷インキで用いるロイコ系染料としてはフルオラン系がのものが好ましい。更にフェノール系化合物としてはピロガロール、レゾルシン、カテコール、没食子酸アルキルエステルのような2官能性以上のフェノールでフェノール性水酸基当量が400以下中でも200以下の物が好ましい。

【0050】個々には3官能性以上のフェノール性化合物であっても、その一部のフェノール性水酸基が塩基性物質との間に塩を形成し、尚かつ2官能性以上のフェノールとして前記の水酸基当量の条件を満たすものも含まれる。

【0051】なかでもレーザー照射部分の発色性、鮮明性、耐候性及びレーザー非照射部の非発色性に優れる点で没食子酸アルキルエステルが特に好ましい。

【0052】またレーザーマーキング用増感剤としては発色性の点で硼酸亜鉛、硼酸アルミニウム、燐酸亜鉛、

磷酸ジルコニル、コージェライト、雲母が好ましく中でも耐水性、耐可塑性、レーザー発色性に優れる点で硼酸亜鉛が特に好ましい。

【0053】電離性成分としてはpH緩衝液、アミノ酸、塩化アンモニウムのいずれもが効果を有するがコスト及び調整の容易さの点から比較的塩化アンモニウムが好ましい。

【0054】更に必要に応じて添加される界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤中でも特にポリカルボン酸の塩が比較的好ましい。

【0055】ロイコ染料や、フェノール系化合物等と共に上記アルコール系またはアルコール-水系グラビア印刷インキに用いるバインダー樹脂としてはアルコールまたはアルコールと水に可溶で、且つ造膜可能な中性樹脂が挙げられ、例えばポリアミド系樹脂、ポリブチラール系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ニトロセルロース系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ウレタン系樹脂、石油系樹脂、塩化ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、アルキッド系樹脂等がある。なかでもポリアミド系樹脂が好ましい。

【0056】このようにして得られた印刷インキは、発色剤を発色させない条件で基材上に印刷すればよく特に印刷条件は限定されない。また、本発明の印刷インキの塗布量は通常の感熱記録材料の乾燥塗布量である $5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ より少なくてもよく 1.0 g/m^2 以上、好ましくは $1.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の乾燥塗布量があれば良い。少ない塗布量は、レーザーマーキングを行いたい場所だけに印刷インキを希望のパターンで部分的に形成した時、塗布した部分と塗布しない部分の厚みが大きく異なるない為、例えば多数枚重ねて裁断するラベル作成時の裁断精度や、ラベルを多数枚重ねた束を使用してラベラーでラベリングする時のハンドリングが格段に良くなるという効果がある。

【0057】本発明で用いる基材としては印刷できるのであればよく例えば紙、プラスチック、金属よりなる成形体、板、フィルムや、プラスチックあるいは金属膜を有する紙、金属膜を有するプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0058】本発明で用いるレーザーとしては、出力が $0.1 \text{ ジュール/cm}^2 \cdot \text{パルス}$ 以上、好ましくは $0.2 \text{ ジュール/cm}^2 \cdot \text{パルス}$ 以上のエネルギーを照射表面に与えられるパルス型レーザーあるいは出力 0.5 W 以上の出力を有する走査型レーザーが好ましく、例えば炭酸ガスレーザー、一酸化炭素レーザー、半導体レーザー、イットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG)レーザー、エキシマレーザー等が挙げられ、なかでもTransversely Excited Atomic Pressure (TEA) 型炭酸ガスレーザー、走査型炭酸ガスレーザーが黒色の視認性の良好なマーキングが得られる点で、特に好ましい。

【0059】また、1ショットのエネルギーが制限されるパルスレーザーでは、低いエネルギーで印字が行える本発明の感熱発色性マーキングが極めて好適である。即ち、本発明インキが、その構成成分の好適な組み合わせによって、そのインキによる発色性印刷領域を従来のものに比して極めて高感度にする事ができる結果、レーザー光が広範囲に広がった印字も可能で、多くの情報、或いは複雑な漢字を適度な大きさで表示することができる。また、レーザー光にマーク形状を付与するためのマスクに切り抜かれた文字を、これまでの認識より2倍以上拡大して印字することもでき、マスク及びマスクを移動するマスクチェンジャの小型化を図ることができる。更に、レーザー光に分担させて印字する必要がないので、即ち1ショットで印字が可能となり、光学系を簡略化

(1つで可)することができるので、印字装置のコストダウンが可能であると共に、分割したレーザー光を用いた場合に発生する各レーザー光の印字距離の微調整が不要となる。また観点を変えると、これまでの認識に比し、パルスレーザーで例えば2倍以上の大面积領域に印字することができるため、一度に多くの情報が入力できることはもとより、レーザー光の分割により複数ヶ所に多くの情報を一度にマーキング可能である。

【0060】また、照射されるレーザー光のエネルギーが低くて済むことにより、印刷層や基材層の破壊、蒸散等が起きにくく、塵の発生が避けられるため、集塵器の設備の必要がなくなり、マーキングコストの低減、省スペースとなると共に、光学系の耐久性が向上する。更にラベルの保護層であるオーバーコート層を蒸発させにくいため、ラベルの耐久性が向上することとなる。

【0061】本発明の印刷インキを用いたレーザーマーキング用感熱記録体はレーザー以外にも従来の感熱ヘッド等でも記録でき、レーザー或は感熱ヘッド等で記録された記録体は耐水性、耐可塑性にも優れている。

【0062】

【発明の効果】本発明のレーザーマーキング方法によれば、容易に任意のパターンでレーザー発色層を形成でき、高感度のため非破壊のマーキングが高速にして効率的にできる。このため、本発明の方法は、ラベル・包装紙・銘板・カード等の高速で大面积のマーキングに特に好適である。

【0063】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。尚、例中の部及び%は重量基準である。

【0064】尚、本明細書中の記号「*」は商品名であることを示す。

【0065】実施例1～23及び比較例1～23

第1表に示す配合比率の各組成をガラスビーズと共にペイントコンディショナーで3時間振とうして、一液型印刷インキを調製した。次いで表に記載の原反上に角度

0、70線/cmのヘリオ方式版にて、グラビア印刷して乾燥した。組成中のメタノール量については調製したグラビア印刷用インキの粘度が#3ザンカップ法粘度測定において30±3秒になるように適宜調整添加した。

【0066】レーザーマーキングは、該乾燥印刷塗膜上直接あるいはニトロセルロース系グラビアOPニスを印刷後、その上からTEA-型炭酸ガスレーザー照射装置を用い文字を切り抜いたメタルマスクを介し、照射エネルギー量0.35ジュール/cm²・パルスのレーザーを照射し行った。

【0067】尚、レーザーの照射エネルギー量の測定は、メタルマスクの位置にディテクター（ルモニクス（株）製 型式番号ED-500）を設置し、これに1パルスの炭酸ガスレーザー光を照射し、ディテクターの出力電圧をオシロスコープで読み取った後、ディテクターの換算式により照射エネルギー全量を算出した。さらに、照射エネルギー全量をマーキング面の照射領域の面積で割り、単位面積1パルス当りの照射エネルギー量を*

フルオラン系ロイコ染料 ONEDYE BLACK*	52部
ビスフェノールA	25部
AQ-ナイロン K-80 20%含有メタノール溶液	88部
弗素系合成金雲母	50部
メタノール	68部
Anti-Terra-203 {ビックケミー社製界面活性剤}	2.7部

上記配合比率の原料をビーズミルを用い分散させ、一液型印刷インキを調製した。得られた印刷インキを実施例1と同様に溶剤で粘度を調整して、角度0、60線/cmのヘリオ方式版を用い印刷し、乾燥した。次いで、実施例1と同様にして0.35ジュール/cm²・パルスのレーザーを照射してマーキングした。

【0072】地肌発色（印刷インキの着色、塗膜の着色）はなく、良好なマーキングが得られた。

【0073】比較例24

実施例24でAnti-Terra-203を除いた以※

フルオラン系ロイコ染料 TG-11	65部
没食子酸ステアarylエステル	32.5部
トーマイド#92* 40%含有イソプロピルアルコール溶液	98部
燐酸第2カルシウム	50部
イソプロピルアルコール	145部
DSK-ディスコート N-14* {第一工業製薬（株）製アニオン性界面活性剤}	32.5部

上記配合比率の原料を実施例24と同様にして一液型印刷インキを調整し、印刷物を得、レーザーマーキングを行った。地肌発色はなく良好なマーキングが得られた。

【0076】比較例25

実施例26でDSK-ディスコート N-14を除いた以外は同様にして一液型印刷インキを調製した。得られた印刷インキは着色して実用に供しうるものではな

フルオラン系ロイコ染料 TH-106

*導いた。

【0068】第1表の実施例1～23において添加剤成分を含有しない一液型印刷インキを別に調製し、これを印刷、乾燥、レーザーマーキングした。これを比較例1～23とする。

【0069】第1表に示す組成の実施例1～23、比較例1～23の印刷インキの印刷適性評価結果（印刷インキ膜の平滑性を目視で評価、◎：特に良好、○：良好、△：やや不良、×：不良）、地肌発色性評価結果（印刷インキ、印刷地肌のレーザー照射前の黒色着色性の評価、◎：特に良好、○：良好、△：黒色着色がありやや不良、×：黒色着色が顕著で不良）、レーザー発色性評価結果（レーザー照射部分の発色性と鮮明性の総合評価、◎：特に良好、○：良好、△やや不良、×：不良）を第2表に示す。

【0070】第2表から明らかなように、表に記載の添加剤成分を加えることにより地肌発色が抑えられ、レーザー発色性が著しく改良されることがわかる。

【0071】実施例24

フルオラン系ロイコ染料 ONEDYE BLACK*	52部
ビスフェノールA	25部
AQ-ナイロン K-80 20%含有メタノール溶液	88部
弗素系合成金雲母	50部
メタノール	68部
Anti-Terra-203 {ビックケミー社製界面活性剤}	2.7部

※外は同様にして一液型印刷インキを調製した。得られた印刷インキは着色して実用に供しうるものではなかった。

【0074】実施例25

実施例24で弗素系合成金雲母の代わりに硼酸亜鉛を用いた以外は同様にして印刷物を得、レーザーマーキングを行った。地肌発色はなく、鮮明で特に良好なマーキングが得られた。

【0075】実施例26

フルオラン系ロイコ染料 TG-11	65部
没食子酸ステアarylエステル	32.5部
トーマイド#92* 40%含有イソプロピルアルコール溶液	98部
燐酸第2カルシウム	50部
イソプロピルアルコール	145部
DSK-ディスコート N-14* {第一工業製薬（株）製アニオン性界面活性剤}	32.5部

かった。

【0077】実施例27

実施例26で弗素系合成金雲母の代わりに硼酸亜鉛を用いた以外は同様にして印刷物を得、レーザーマーキングを行った。地肌発色はなく、鮮明で特に良好なマーキングが得られた。

【0078】実施例28

2.6部

15

没食子酸ステアリルエステル
トーマイド#92 40%含有イソプロピルアルコール溶液
硼酸亜鉛
イソプロピルアルコール
DSK-ディスコート N-14

を50mlポリ瓶に入れ、ガラスビーズと共に1時間振とうして一液型印刷インキを調製した。

【0079】得られた印刷インキを上質紙に#10ワイヤーバーで塗布後、実施例1と同様にレーザー照射を行い視認性の特に良好なマーキングを得た。

【0080】比較例26

フルオラン系ロイコ染料 TH-106
没食子酸ラウリルエステル
AQナイロン K-80 20%含有メタノール溶液
硼酸亜鉛
メタノール
ホモゲノール L-18* (花王(株)製界面活性剤)

を500mlポリ瓶に入れ、ガラスビーズと共に2時間振とうして、一液型印刷インキを調製した。得られた印刷インキを用いてグラビア印刷機で上質紙に印刷した。得られた印刷面に実施例1と同様にレーザー照射を行い、視認性の非常に良好なマーキングを得た。

【0082】比較例27

実施例29のホモゲノール L-18を除いた原料を使用して一液型印刷インキを調製した。得られた印刷インキ※

フルオラン系ロイコ染料 TG-11
没食子酸nプロピルエステル
AQナイロン K-80 20%含有メタノール溶液
硼酸亜鉛
メタノール
Anti-Terra-203 {ビックケミー社製界面活性剤}

を50mlポリ瓶に入れ、ガラスビーズと共に1時間振とうして一液型印刷インキを調製した。得られた印刷インキを上質紙に#10のワイヤーバーで塗布後実施例1と同様にレーザー照射を行い、視認性の非常に良好なマーキングを得た。

【0085】比較例28

実施例43の配合原料のうち、Anti-Terra-203を除いた原料を使用して印刷インキを調製した。得られた印刷インキは、着色し実用に供し得ないものであった。

【0086】実施例44~62

実施例43の配合で、発色剤TG-11を配合量は同じで他の発色剤に代え、顔色剤を配合量は同じで他の顔色剤に代え、また界面活性剤を他の界面活性剤に代えて一液型印刷インキを調製し、同様に塗布し、レーザー照射を行った結果を第4表に示す。

【0087】表中に用いた記号の説明

TG-11 : {日本化薬(株)製}

2-(2-フルオロフェニルアミノ)-6-ジエチルア 50

16

1. 3部
2. 8部
2. 5部
5. 8部
1. 3部

*実施例28の配合原料のうち DSK-ディスコート N-14を除いた配合で同様に一液型印刷インキを調製した。得られた印刷インキは着色していて実用に供し得ないものであった。

10 【0081】実施例29

50部
25部
90部
40部
100部
0.5部

※キは着色が著しく、実用に供しないものであった。

【0083】実施例30~42

20 実施例29のホモゲノール L-18の代わりに第3表に示す界面活性剤を添加して、実施例29と同様の配合で一液型印刷インキを調製し、グラビア印刷を行い、レーザー照射を行った。その結果を第3表に示す。

【0084】実施例43

2. 6部
1. 2部
4. 4部
1. 7部
3. 4部
0. 1部

ミノフルオラン

TH-106 : {保土ヶ谷化学(株)製}

2-(2-クロロフェニルアミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン

ETAC : {山田化学(株)製}

2-N-フェニル-3-メチル-6-エチルアミノフルオラン

BLACK305 : {山田化学(株)製}

40 2-N-フェニル-3-メチル-6, 6-ビスジペンチルアミノフルオラン

TH-107 : {保土ヶ谷化学(株)製}

2-ο-クロロアニリノ-6-ジnブチルアミノフルオフラン

TG-21 : {日本化薬(株)製}

2-ο-クロロアニリノ-6-ジnブチルアミノフルオフラン

ONEDYE BLACK : {山本化成(株)製}

2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン

17

BK-14 : {山田化学(株)製}
 フルオラン系ロイコ染料 化学構造式不明
 TH-109 : 保土ヶ谷化学(株)製
 フルオラン系ロイコ染料 化学構造式不明
 S-205 : {山田化学(株)製}
 2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-
 ベンチルアミノ)-フルオラン
 BLACK202 : {山田化学(株)製}
 フルオラン系ロイコ染料 化学構造式不明
 【0088】M995F : ポリアミド樹脂 {日本 10
 リルサン(株)製}
 F-30 : ポリアミド樹脂 {帝国化学産業
 (株)製}
 FS-350 : ポリアミド樹脂 {帝国化学産業
 (株)製}
 A-90 : ポリアミド樹脂 {東レ(株)製}
 K-80 : ポリアミド樹脂 {東レ(株)製}
 トーマイド#92 : ポリアミド樹脂 {富士化成工業
 (株)製}
 【0089】B. A : ビスフェノールA
 GA-Pr : 没食子酸nプロピルエステル
 Zn-B : 硼酸亜鉛
 【0090】a-1, a-3, a-4 : Sørensen緩衝
 液
 (0.1Mグリシン+0.1M塩化ナトリウム+0.1
 N塩酸)系
 a-2 : Sørensen緩衝液

18

(0.1Mクエン酸ナトリウム+0.1N水酸化ナトリ
 ウム)系
 b : Clark-Lubs緩衝液
 (0.2Mフタル酸水素カリウム+0.2N水酸化ナト
 リウム)系
 c : Kolthoff緩衝液
 (0.1Mクエン酸水素カリウム+0.1N水酸化ナト
 リウム)系
 d : Michaelis緩衝液
 (0.1N酒石酸+0.1M酒石酸ナトリウム)系
 e-1, e-2, e-3, e-4 : Sørensen緩衝液
 (0.1Mグリシン+0.1M塩化ナトリウム+0.1
 N水酸化ナトリウム)系
 f : Kolthoff緩衝液
 (0.05M硼砂+0.05M炭酸ナトリウム)系
 g : Michaelis緩衝液
 (0.1M塩化アンモニウム+0.1Nアンモニウム水)系
 h : Menzel緩衝液
 (0.05M炭酸水素ナトリウム+0.1M炭酸水素ナ
 トリウム)系
 【0091】I : アルミニウム蒸着紙上にグラビア白イ
 ンキを印刷した原反。
 II : Iの原反に印刷、乾燥後、ニトロセルロース系グラ
 ビアOPニス [大日本インキ化学工業(株)製SF81
 5]を印刷した。
 【0092】
 【表1】

第1表

No	発色剤		顕色剤		ハインダ-樹脂		添加剤			増感剤		粘度 秒	原反
		部		部		部	pH		部		部		
1	TC-11*	2.0	カデコ-A	1.0	M995F*	3.0	a-1	2.4	1.5	Zn-B	2.0	3.0	I
2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	a-2	5.8	1.5	↑	↑	↑	
3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	a-3	3.8	1.5	↑	↑	↑	
4	↑	↑	↑	↑	↑	↑	a-4	3.8	0.5	↑	↑	↑	
5	TH-106*	2.0	B.A	1.0	F-30*	3.0	b	4.0	1.0	↑	↑	3.2	II
6	ETAC*	↑	レゾルシン	↑	FS-350*	↑	c	4.0	1.0	↑	↑	3.2	
7	BLACK305*	↑	ビロブロール	↑	A-90*	↑	d	4.0	1.0	↑	↑	3.2	
8	TC-11	2.0	カデコ-A	1.0	M995F	3.0	e-1	10.9	1.5	↑	↑	3.0	I
9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	e-2	13.0	1.5	↑	↑	↑	
10	↑	↑	↑	↑	↑	↑	e-3	12.3	1.5	↑	↑	↑	
11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	e-4	12.3	0.5	↑	↑	3.4	
12	TH-106	2.0	B.A	1.0	F-30	3.0	f	9.5	1.0	↑	↑	3.2	II
13	ETAC	↑	レゾルシン	↑	FS-350	↑	g	9.5	1.0	↑	↑	↑	
14	BLACK305	↑	ビロブロール	↑	A-90	↑	h	9.5	1.0	↑	↑	↑	
15	TC-11	2.0	カデコ-A	1.0	FS-350	3.0	グリシンaq		1.0	↑	↑	3.2	I
16	↑	↑	↑	↑	↑	↑	アミンaq		1.0	↑	↑	↑	
17	↑	↑	↑	↑	↑	↑	ヒリシaq		1.0	↑	↑	↑	
18	↑	↑	↑	↑	↑	↑	N-メチルグリシンaq		1.0	↑	↑	↑	
19	TH-106	2.0	カデコ-A	1.0	A-90	3.0	イオン交換水		1.5	↑	↑	3.4	II
20	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		0.5	↑	↑	↑	
21	↑	↑	↑	↑	↑	↑	井戸水		1.5	↑	↑	↑	
22	TH-106	2.0	GA-Pr	1.0	X-80*	3.0	塩化アンモニウムaq		1.5	↑	↑	3.6	I
23	↑	↑	↑	↑	↑	↑	酢酸アンモニウムaq		1.5	↑	↑	↑	

【0093】

【表2】

第2表

実 施 例				比 較 例			
No	印刷適性	地肌発色性	レーザー発色性	No	印刷適性	地肌発色性	レーザー発色性
1	◎	◎	◎	1	◎	△～×	○
2	↑	↑	↑	2	↑	↑	↑
3	↑	↑	↑	3	↑	↑	↑
4	↑	↑	↑	4	↑	↑	↑
5	↑	↑	↑	5	↑	△	↑
6	↑	↑	↑	6	↑	↑	↑
7	↑	↑	↑	7	↑	↑	↑
8	↑	↑	↑	8	↑	△～×	↑
9	↑	↑	↑	9	↑	↑	↑
10	↑	↑	↑	10	↑	↑	↑
11	↑	↑	↑	11	↑	↑	↑
12	↑	↑	↑	12	↑	△	↑
13	↑	↑	↑	13	↑	↑	↑
14	↑	↑	↑	14	↑	↑	↑
15	↑	↑	↑	15	↑	×	↑
16	↑	◎～○	↑	16	↑	↑	↑
17	↑	↑	↑	17	↑	↑	↑
18	↑	↑	↑	18	↑	↑	↑
19	↑	○	↑	19	↑	△～×	↑
20	↑	↑	↑	20	↑	↑	↑
21	↑	↑	↑	21	↑	↑	↑
22	↑	◎	↑	22	↑	×	↑
23	↑	↑	↑	23	↑	↑	↑

【0094】

【表3】

第3表

No	界面活性剤	添加量 部	地肌 発色性	レーザー 発色性
30	デフラ社製 W017 [*] (アニオン性ポリカルボン酸アルキルアミン塩)	0.26	◎	◎
31	Bernd Schwegmann社製 アンチゲル [*] (カルボン酸高分子界面活性剤)	1.5	◎	◎
32	ビッケミー社製 Disperbyk (ポリカルボン酸のアルキルアミン塩)	0.26	◎	◎
33	ビッケミー社製 Anti-Terra-203 (高分子量ポリカルボン酸の塩)	0.5	◎	◎
34	ビッケミー社製 Anti-Terra-204 (高分子量ポリカルボン酸の塩)	0.5	○	◎
35	ビッケミー社製 BYK-W910 (有機カルボン酸塩)	0.15	◎	◎
38	ビッケミー社製 BYK-W940 [*] (高分子量不飽和カルボン酸・シリコン樹脂)	0.27	◎	◎
37	ビッケミー社製 BYK-W960 (高分子量カルボン酸塩)	0.27	◎	◎
38	吉村油化学(株)製 ブレノールA-12 [*] (ポリオキシアルキレンアミン・ポリカルボン酸ポリエステル)	0.6	○	◎
39	花王(株) ホモゲノール L-18 (特殊高分子界面活性剤)	0.67	○	◎
40	花王(株) ホモゲノール L-1820 (特殊高分子界面活性剤)	1.3	○	◎
41	第一工業製薬(株)製 シャロール AN-103P (低分子ポリカルボン酸塩)	0.58	○	◎
42	第一工業製薬(株)製 ディスコール P-100 (特殊カルボン酸塩)	1.0	○	◎

【0095】

【表4】

第4表

No	発色剤	顕色剤	界面活性剤		地肌 発色性	レーザ 発色性
				添加量部		
45	ETAC	没食子酸nプロピルエステル	BYK-W960	0.12	◎	◎
46	TH-107*	没食子酸nプロピルエステル	BYK-W960	0.12	◎	◎
47	BLACK 305	没食子酸nプロピルエステル	BYK-W960	0.12	◎	◎
48	TG-21*	没食子酸nプロピルエステル	BYK-W960	0.12	◎	◎
49	TH-106	没食子酸nプロピルエステル	ディスコートN-14	1.1	◎	◎
50	ONEDYE BLACK	没食子酸nプロピルエステル	ホモゲノールL-95	0.06	○	◎
51	BK-14*	没食子酸nプロピルエステル	BYK-W960	0.12	○	◎
52	TH-109*	没食子酸nプロピルエステル	ホモゲノールL-95	1.1	○	◎
53	S-205*	没食子酸nプロピルエステル	BYK-W960	0.12	○	◎
54	BLACK 202*	没食子酸nプロピルエステル	BYK-W960	0.12	○	◎
55	BLACK E*	没食子酸nプロピルエステル	BYK-W960	0.12	○	◎
56	ETAC	没食子酸ラウリルエステル	BYK-W910	0.08	◎	◎
57	ETAC	没食子酸ラウリルエステル	BYK-W940	0.13	○	◎
58	ETAC	没食子酸ラウリルエステル	BYK-W960	0.12	◎	◎
59	ONEDYE BLACK	ビスフェノールA	ディスコートN-14	1.1	○	◎
60	ONEDYE BLACK	ビスフェノールA	Disperbyk	0.3	○	◎
61	ONEDYE BLACK	ビスフェノールA	W017	0.3	○	◎
62	TH-106	没食子酸ラウリルエステル	BYK-W910	0.08	◎	◎
63	TH-106	没食子酸ラウリルエステル	BYK-W940	0.13	○	◎

フロントページの続き

(72)発明者 清成 俊之
埼玉県蓮田市東5-8-6-402

(72)発明者 遠藤 徳雄
東京都渋谷区神宮前6-26-1 麒麟麦酒
株式会社内